

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 625 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 C 16/30  
C 23 C 30/00  
C 23 C 28/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 23 C / 333 801 7	(22)	23.10.89	(44)	04.04.91
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Endler, Ingolf, Dr. rer. nat.; Leonhardt, Albrecht, Dr. rer. nat.; Wolf, Erich, Prof. Dr. sc. nat.; Schönherr, Manfred, Dr.-Ing., DE				
(73)	Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Helmholtzstraße 20, O - 8027 Dresden, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verschleißfester Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung				

(55) verschleißfester Überzug; Verschleißteile; Hartmetalle; Schneidwerkzeuge; alternierende Einzelschichten; Gesamtschichtdicke; unterschiedliche Zusammensetzung; Gasphasenabscheidung; Schichtkombination; Abscheideparameter

(57) Die Erfindung betrifft einen verschleißfesten Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung. Objekte, auf die sich die Erfindung bezieht, sind Werkzeuge und Verschleißteile aus Metallen, Hartmetallen oder Keramik. Besonders zweckmäßig ist ihre Anwendung bei Schneidwerkzeugen für die spanende Formgebung. Erfindungsgemäß besteht der Überzug aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke zwischen 0,2 und 1 µm und einer Gesamtschichtdicke zwischen 2 und 50 µm, wobei benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, und wird hergestellt durch Gasphasenabscheidung, indem die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von C zu Si im Bereich 0,5 bis 2 und von N zu Si im Bereich von 1 bis 15 während des gesamten Abscheidungsprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheideparametern kontinuierlich zugeführt wird.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche:

1. Verschleißfester Überzug auf metallischer, hartmetallischer oder keramischer Unterlage, insbesondere auf Schneidwerkzeugen und Verschleißteilen, welche entweder aus der Mischphase  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und/oder einem Phasengemisch aus  $\text{SiN}_x$  und  $\text{SiC}$  oder aus den Phasengemischen  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und  $\text{SiC}$  besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus einer Folge alternierender Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke zwischen 0,2 und 1 µm besteht, die Gesamtschichtdicke zwischen 2 µm und 50 µm liegt und benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen.
2. Verschleißfester Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß benachbarte Einzelschichten sich im Silicium/Kohlenstoff-Verhältnis um 5% unterscheiden.
3. Verfahren zur Herstellung eines verschleißfesten Überzuges auf metallischer, hartmetallischer oder keramischer Unterlage, insbesondere auf Schneidwerkzeugen und Verschleißteilen, welcher entweder aus der Mischphase  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und/oder einem Phasengemisch aus  $\text{SiN}_x$  und  $\text{SiC}$  oder aus den Phasengemischen  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und  $\text{SiC}$  und aus einer Folge alternierender Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke zwischen 0,2 µm und 1 µm besteht, dessen Gesamtschichtdicke zwischen 2 µm und 50 µm liegt und bei dem benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen, durch Gasphasenabscheidung aus Gasgemischen eines oder mehrerer Silane, Halogensilane, Alkylhalogensilane, einem oder mehrerer Kohlenwasserstoffe,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und/oder  $\text{NH}_3$  sowie einem oder mehreren Inertgasen im Temperaturbereich von 500°C bis 1200°C, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von C zu Si im Bereich von 0,5 bis 2 und von N zu Si im Bereich von 1 bis 15 während des gesamten Abscheidungsprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheidungsparametern kontinuierlich zugeführt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf den Verschleißschutz von Werkzeugen und Verschleißteilen aus Metallen, Hartmetallen oder Keramik. Besonders zweckmäßig ist ihre Anwendung bei Schneidwerkzeugen für die spanende Formgebung.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Werkzeuge und Verschleißteile durch Gasphasenabscheidung mit verschleißhemmenden Hartstoffschichtsystemen unter Einbeziehung von homogenen siliciumhaltigen Hartstoffschichten zu versehen (DE-AS 2253745, DE-OS 285 1584, EP 74 759, DD-PS 222349). Der Nachteil der Schichtkombinationen, insbesondere bei Einbeziehung von Siliciumnitrid- oder Siliciumcarbid-schichten, besteht in der großen Rißanfälligkeits dieser Schichten. Die Ursachen dafür sind in den Eigenspannungen in den Schichten und in der Sprödigkeit von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid zu suchen. Dieser Mangel wird nach der DE-AS 2917348 durch Aufbringen einer Hartstoffschicht aus sehr vielen (30 bis ca. 750) dünnen Einzelschichten mit einer Dicke von jeweils 0,02 bis 0,1 µm vermindert. Das wird realisiert durch eine entsprechend der jeweilig abzuscheidenden Einzelschicht ständig wechselnde Ausgangsgasmischung. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht im hohen technologischen Aufwand und langen Beschichtungszeiten. Ursache dafür sind die zur Schichtherstellung notwendigen sehr kleinen Schichtwachstumsgeschwindigkeiten, die nur im Unterdruckverfahren aufgrund des geringen Stoffangebotes pro Zeiteinheit technisch realisiert werden können. Ein Mangel dieser Schichten besteht in der verminderten mechanischen Festigkeit durch auftretende epitaktische Verwachsungen und Stengelkristalle. Die Ursache, die zum Auftreten von epitaktischen Verwachsungen und Stengelkristallen führt, ist in den sehr kleinen Schichtwachstumsraten zu suchen, die jedoch zur Herstellung dieser Schichten notwendig sind.

## Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Verminderung der Rißanfälligkeits, der Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Schichten und in der Absenkung des technologischen Aufwandes bei der Schichtherstellung.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verschleißfesten Überzug anzugeben, bei dem in den Schichten keine Eigenspannungen auftreten, die Sprödigkeit von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid nicht zum tragen kommt und bei dem keine epitaktischen Verwachsungen und Stengelkristalle auftreten sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung vorzuschlagen, das mit hohen Schichtwachstumsraten und im Normaldruckverfahren durchführbar ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Überzug, bestehend aus der Mischphase  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und/oder

einem Phasengemisch aus  $\text{SiN}_x$  und  $\text{SiC}$  oder aus den Phasengemischen  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  und  $\text{SiC}$ , aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke zwischen 0,2 und 1,0  $\mu\text{m}$  besteht, die Gesamtschichtdicke zwischen 2 und 50  $\mu\text{m}$  liegt und benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Es ist vorteilhaft, wenn sich die benachbarten Einzelschichten im Silicium/Kohlenstoff-Verhältnis um 5% unterscheiden.

Dieser Überzug wird hergestellt durch Gasphasenabscheidung aus Gasgemischen eines oder mehrerer Silane, Halogensilane, Alkylhalogensilane, einem oder mehrerer Kohlenwasserstoffe,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und/oder  $\text{NH}_3$  sowie einem oder mehreren Inertgasen im Temperaturbereich von 500°C bis 1200°C.

Erfindungsgemäß wird die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von C zu Si im Bereich von 0,5 bis 2 und von N zu Si im Bereich von 1 bis 15 während des gesamten Abscheideprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheidungsparametern kontinuierlich zugeführt. Es wurde überraschend gefunden, daß in dem angegebenen Konzentrationsbereich trotz Konstanthalten der Ausgangsgasmischung und der Abscheidungstemperatur (im Falle des plasmagestützten CVD sind noch der Druck und die elektrischen Parameter konstant zu halten) ein Überzug besteht, der aus einer Folge alternierender Einzelschicht mit unterschiedlicher Zusammensetzung entsteht, was auf einen oszillierenden Abscheidungsmechanismus schließen läßt. Bei diesen Konzentrationen entsteht ein selbstregulierendes System der Schichtabscheidung. Das Konstanthalten der Verfahrensparameter hat den Vorteil, daß eine hohe Reproduzierbarkeit der Abscheidung garantiert ist, da Störungen des Wachstumsprozesses, die i. a. bei Änderungen der Verfahrensparameter an den Wachstumsfronten auftreten, entfallen. Vorteilhaft ist auch, daß das Abscheidungsverfahren in jeder Normaldruck-CVD- oder PECVD-Anlage ohne zusätzlichen technologischen Aufwand zur Dosierung der Reaktanden realisiert werden kann.

Scratch-Tests dieser Hartstoffschichten zeigten eine ausgezeichnete Haftung der Einzelschichten untereinander und auf dem Substrat, trotz der Unterschiede in der Struktur von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$ . Wie Eigenspannungsmessungen zeigten, waren bei dieser Schichtstruktur gegenüber den homogenen Schichten deutlich geringere Eigenspannungswerte zu verzeichnen, die sich ebenfalls günstig auf die mechanische Belastbarkeit auswirken.

#### Ausführungsbeispiele

##### 1. Beispiel

Hartmetall-Wendeschneidplatten werden in einen PACVD-Quarzreaktor mit induktiver Einspeisung der HF-Energie eingebracht und in einer Wasserstoff/Argon-Gasmischung bei einem Druck von 130 Pa auf 850°C erwärmt. Durch die erzeugte Glimmentladung wird das Substrat gleichzeitig mittels Ionenbombardement gereinigt. Dann wird in den Reaktor eine Gasmischung der Zusammensetzung 1,3 Stoffmengenanteile  $\text{SiCl}_4$ , 0,2 Stoffmengenanteile  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 2,3 Stoffmengenanteile  $\text{N}_2$ , 81,2 Stoffmengenanteile  $\text{H}_2$  und Rest Argon eingeleitet. Nach einer Beschichtungszeit von 45 min hat sich eine 20  $\mu\text{m}$  dicke, festhaftende Hartstoffschicht aus  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  gebildet. Nach einer Ätzung in  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  zeigten sich innerhalb der Schicht etwa 50 Einzelschichten mit einer mittleren Schichtdicke von 0,4  $\mu\text{m}$ . Augerspektroskopische Untersuchungen ergaben Konzentrationsänderungen für Silicium zwischen 45 und 53 Stoffmengenanteile.

##### 2. Beispiel

Auf eine Wendeschneidplatte, bestehend aus WC/Co mit 6 Masseanteile Co wird eine 10  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{TiC}_x$ -Schicht in bekannter Art und Weise aufgebracht. Anschließend wird mit dem im 1. Ausführungsbeispiel beschriebenen Verfahren eine 4  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ -Deckschicht aufgebracht, die aus 10 Einzelschichten besteht. Schneidversuche mit dieser erfindungsgemäßen Deckschicht mit GGL 25 als Gegenwerkstoff zeigen bei  $v = 200 \text{ m/min}$ ,  $s = 0,3 \text{ mm/U}$  und  $a = 2 \text{ mm}$  eine Verschleißmarkenbreite  $\text{VB} = 0,10 \text{ mm}$  nach 30 min Schnittzeit. Ein vergleichbares Schichtsystem, wobei die Deckschicht eine homogene  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht war, zeigt diese Verschleißmarkenbreite bereits nach 20 min Schnittzeit.